

Komarovskih N. V.^{*1}, Fomina L. V.²,
Beznosyuk S. A.¹

¹Altai State University, 61 Lenin street,
656049 Barnaul. Fax: +7(385) 266-66-82;
Phone: +7(385) 266-66-82;
E-mail: bsa1953@mail.ru

²Angarsk State Technical Academy,
60 Chaikovskogo street, 665835 Angarsk
Fax: +7(3955) 671832; Phone: (3955) 671 832;
E-mail: flvbaan@mail.ru

Physicochemical conditions of GaAs/GaAs_xN_y/GaN nanochips stability

In this work the study of the stability nanochips GaAs / GaAs_xN_y / GaN is presented. For the calculation of parameters used quantum-chemical and thermodynamic approaches. The calculations of the surface free energy nanochips within the models used show that a significant contribution to the crystalline structure stability of the GaN layer is the molar concentration of nitrogen atoms in the intermediate layer GaAs_xN_y nanochips GaAs / GaAs_xN_y / GaN.

© Komarovskih N. V., Fomina L. V., Beznosyuk S. A., 2015

Introduction

Interest to wide-band semiconductors based on III-nitride compounds is associated with high chemical, thermal and radiation resistance of these compounds. The most demanded out of them is gallium nitride (GaN), which is obtained in the form of films by heteroepitaxial growth method. Structure of GaN films is a function of the properties used for the growth of its substrates.

Among the materials used as substrate for the growth of the films of gallium nitride (1), attention is attracted by gallium arsenide (GaAs). Its advantage is in its low cost compared to other materials

and in the use of new technological solutions for the formation of the GaN films on its surface (2). Another advantage of GaAs substrates is the possibility to use different crystallographic surfaces for GaN film growth, which allows setting epitaxial growth orientation of the surface layer of GaN crystal structure of GaN at the initial stage.

Nitridation process of GaAs surface occurs as a result of its processing with active nitrogen radicals, which are produced in a powerful high-frequency plasma charge (2). The peculiarity of this method is that the active nitrogen radicals

Н. В. Комаровских¹, Л. В. Фомина²,
С. А. Безносюк¹

¹Алтайский государственный университет,
пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул.
Факс: (3852) 66-66-82; тел: (3852) 66-66-82;
E-mail: bsa1953@mail.ru

²Ангарская государственная техническая
академия, ул. Чайковского, 60, 665835, Ангарск.
Факс: (3955) 67-18-32; тел: (3955) 67-18-32;
E-mail: flvbaan@mail.ru

Физико-химические условия устойчивости наночипов $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$

В работе представлено исследование устойчивости наночипов $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$. Для расчетов параметров применялись квантово-химический и термодинамических подходы. Расчеты свободной поверхностной энергии наночипов в рамках используемых моделей показывают, что существенный вклад на кристаллическую структуру слоя GaN носит молярная концентрация атомов азота в промежуточном слое GaAs_xN_y наночипа $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$.

© Комаровских Н. В., Фомина Л. В., Безносюк С. А., 2015

Введение

Интерес к широкозонным полупроводниковым соединениям III-нитридов связан с высокой химической, термической и радиационной стойкостью этих соединений. Наиболее востребован среди них нитрид галлия (GaN), который получают в виде пленок методом гетероэпитаксиального роста. Структура пленок GaN является функцией свойств используемых для его роста подложек.

Среди материалов, используемых в качестве подложки для роста пленок нитрида галлия [1], внимание привлекает арсенид галлия (GaAs). Его пре-

имущество заключается в дешевизне по сравнению с другими материалами и использование новых технологических решений для формирования пленки GaN на его поверхности [2]. Другое преимущество подложек GaAs – возможность применения разных кристаллографических поверхностей для роста пленок GaN, что позволяет задавать уже на первоначальном этапе эпитаксиального роста ориентацию поверхности кристаллической структуры слоя GaN.

Процесс нитридации поверхности GaAs происходит в результате ее

do not violate the crystalline structure of the substrate-lattice and at the same time having a high mobility in its surface-layer, perform atoms substitution, similar to the growth of monolayers of liquid phase. As a result of this substitution heterostructure GaAs / GaAs_xN_y / GaN, which at the nanoscale can be called nanochips (from «chip» – a piece) is formed.

Fundamentals of computer experiment

Based on the characteristics of the cubic and hexagonal structure type of GaN films (1), it can be assumed that the use of either GaAs (001) surface for epitaxial growth of GaN film, GaN (001) cubic structure should be formed; using GaAs (111), GaN (111); it is likely that of gallium nitride film with hexagonal structure (0001) will be formed as well.

In this paper, for modeling of nanochips GaAs / GaAs_xN_y / GaN, two structures of substrates GaAs were adopted: 1) a structure containing 9600 atoms, which has thickness of ~ 4.5 nm in the orientation [001] (surface area of forming a nitride film is ~ 48 nm²); a structure containing 9096 atoms, which has thickness of ~ 3.8 nm in the orientation [111] (surface area of forming a nitride film is ~ 27 nm²). For the formation of the transition layer of GaAs_xN_y, a chaotic substitution of the As atoms into N atoms in the anion sublattice of gallium arsenide of both structures was performed on the maximum depth of 4 anion layers in the amount from 40% to 90%. As a result of this substitution heterostructure GaAs / GaAs_xN_y was formed. Then in order to produce the final formation of nanochips of GaAs / GaAs_xN_y / GaN layer on GaAs / GaAs_xN_y, a layer of GaN was placed by overlapping. As a result, we obtained

In connection to the noted above, the results of theoretical research by means of quantum-chemical methods and thermodynamic stability of nanochips GaAs / GaAs_xN_y / GaN, formed on the crystallographic surfaces of GaAs (001) and (111), are presented in the paper. This study was conducted as computer experiment.

model with the following compositions:

GaAs (001) / GaAs_xN_y / GaN (001);
GaAs (001) / GaAs_xN_y / GaN (0001);
GaAs (111) / GaAs_xN_y / GaN (111);
GaAs (111) / GaAs_xN_y / GaN (0001)

For each of the models, nanochips x, y are changed in the range from 40 to 90%.

Computer experiment on the properties of nanochips was conducted using complex computer programs «Computer nanotechnology» (3). In the adiabatic approximation with the help of the method of steepest descent on the surface of potential energy of the nuclei stable positions of the atoms in nanochips were found. Energy of the system of nuclei is represented within the pair approximation. For a system of M atoms energy has the form:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M S_{ij} \varepsilon_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

where M is the total number of atoms in the nanosystem; S_{ij} is atoms adjacency matrix, containing information about the atomic structure of the bond graph; ε_{ij} is the energy of pair interaction between i -atom and j -atom, depending on the distance between the atoms – r_{ij} (4). The matrix of the adjacency graph of bond graph of nanochips GaAs / GaAs_xN_y / GaN is determined by the topology of the

обработки активными радикалами азота, которые получают в мощном высокочастотном плазменном разряде [2]. Особенность этого метода заключается в том, что активные радикалы азота не нарушают структуры кристаллической решетки подложки и в то же время, имея высокую подвижность в ее поверхностном слое, осуществляют замещение атомов, аналогичное росту монослоев из жидкой фазы. В результате такого замещения образуется гетероструктура $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$, ко-

торую в наномасштабе можно назвать наночипом (от «чип» – кусок)

В связи с отмеченным выше в работе представлены результаты теоретического исследования с помощью квантово-химических и термодинамических методов устойчивости наночипов $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$, сформированных на кристаллографических поверхностях арсенида галлия (001) и (111). Данное исследование было проведено в виде компьютерного эксперимента.

Основы компьютерного эксперимента

Исходя из особенностей кубического и гексагонального структурного типа пленок GaN [1], можно предположить, что при использовании поверхности GaAs (001) для эпитаксиального роста пленки GaN должна формироваться кубическая структура GaN ориентацией (001), при использовании поверхности GaAs (111) – структура GaN ориентацией (111), а также вполне вероятно образование пленки нитрида галлия с гексагональной структурой ориентацией (0001).

В данной работе для моделирования наночипов $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$, были приняты две структуры подложек GaAs: 1) структура, содержащая 9600 атомов, имеющая в направлении [001] толщину $\sim 4,5$ нм (площадь поверхности формирования нитридной пленки ~ 48 нм²); структура, содержащая 9096 атомов, имеющая в направлении [111] толщину $\sim 3,8$ нм (площадь поверхности формирования нитридной пленки ~ 27 нм²). Для формирования переходного слоя GaAs_xN_y было произведено хаотическое замещение атомов As на атомы N в анионной подрешетке арсе-

нида галлия обеих структур на максимальную глубину в 4 анионных слоя в количестве от 40 до 90 %. В результате такого замещения была сформирована гетероструктура $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y$. Далее для окончательного формирования наночипа $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ на слой $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y$ путем наложения был помещен слой GaN. В итоге получены модели следующего состава:

$\text{GaAs}(001)/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}(001)$;
 $\text{GaAs}(001)/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}(0001)$;
 $\text{GaAs}(111)/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}(111)$;
 $\text{GaAs}(111)/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}(0001)$

Для каждой из моделей наночипов x , y изменяются в пределах от 40 до 90 %.

Компьютерный эксперимент по исследованию свойств наночипов проводился с использованием комплекса программ для ЭВМ «Компьютерная нанотехнология» [3]. В адиабатическом приближении методом наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии ядер находились устойчивые положения атомов в наночипах. Энергия системы ядер представляется в рамках парного приближения. Для системы M атомов энергия имеет вид:

covalent bonds of the atoms of the structures on their first coordination sphere. To calculate the parameters of the potential interactions of the atoms in the simulated nanostructures, the method of nonlocal orbital-shell density function (OSDF) (5) was used; using it energy U_0 and length R_0 of chemical bonds were found. For a pair of atoms of Ga-N: $R_0 = 0,201$ nm; $U_0 = -1,249$ eV (-120.30 kJ / mol) (6), for a pair of atoms for Ga-As: $R_0 = 0,260$ nm, $U_0 = -2,217$ eV (-196.7 kJ / mol) (5). Then nanochips GaAs / GaAs_xN_y / GaN resistance was viewed from the position of equilibrium thermodynamics. Since nanochips GaAs / GaAs_xN_y / GaN were formed by the superposition of two crystal structures, it is necessary to introduce the concept of the surface - the interface between two contacting bodies. One of the properties of such a surface is the surface energy (Helmholtz free energy), which is the excess of the energy of the surface layer between the contacting phases per unit of area dividing the surface. In general terms, this energy is defined by:

$$F = U - TS, \quad (2)$$

where U is internal nanochip energy, S is nanochip entropy, T is absolute temperature of the thermostat. The internal energy U of the nanostructures is determined by the method of steepest descent on the potential energy surface (1). The entropy of the studied systems can be calculated within the framework of statistical thermodynamics, where it is given by the Boltzmann equation:

$$S = k \ln W, \quad (3)$$

where k is Boltzmann constant, W is statistic weight or equilibrium thermodynamic probability of the nanosystem.

Under the assumption that the nitrogen atoms are identical indistinguishable par-

ticles and their distribution in the surface-layer of gallium arsenide will determine the macrostate for the whole of the transition layer GaAs_xN_y. This macrostate can be realized in a large number of microstates by rearrangement of the atoms of nitrogen and arsenic. At its core, the distribution of the nitrogen atoms in the surface layer of GaAs and, consequently, the formation of the transition layer GaAs_xN_y, obey the laws of statistical mechanics.

Free surface energy of the heterostructure GaAs / GaAs_xN_y / GaN can be defined by the formula:

$$U = E_{\text{GaAs/GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}} - E_{\text{GaN}} - E_{\text{GaAs/GaAs}_x\text{N}_y}. \quad (4)$$

For the calculation of the Helmholtz free energy the temperature range from 500 C to 900 °C was selected. The choice of this temperature range is due to the experimental data for obtaining GaN films on the GaAs substrate. The Helmholtz free energy at absolute zero ($F = U$) and at room temperature were also calculated.

Analysis of the results of the computer experiment

The calculation results show that at a certain concentration of nitrogen atoms in the layer GaAs_xN_y with increasing of the temperature, energy stability of the nanochip GaAs / GaAs_xN_y / GaN itself is raising. Such dependence is observed for each of the computational models. In our model, we can assume that the formation of a particular crystal structure (hexagonal or cubic) of nanolayer GaN does not depend on the temperature of the process, as suggested by the authors of the experimental works (2). The molar concentration of nitrogen in the intermediate layer GaAs_xN_y of GaAs / GaAs_xN_y / GaN nanochip can be seen as an influential factor

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M S_{ij} \varepsilon_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

где M – общее число атомов наносистемы; S_{ij} – матрица смежности атомов, содержащая информацию о связевом графе атомной структуры; ε_{ij} – энергия парного взаимодействия i -атома с j -атомом, зависящая от расстояния между атомами – r_{ij} [4]. Матрица графа смежности связевого графа наночипов GaAs/GaAs_xN_y/GaN определялась топологией ковалентных связей атомов изучаемых структур на их первой координационной сфере. Для расчета параметров потенциалов взаимодействий атомов в моделируемых наноразмерных структурах был использован метод нелокального орбитально-оболочечного функционала плотности (ООФП) [5], с помощью которого найдены энергии U_0 и длины R_0 химических связей. Для пары атомов Ga–N: $R_0 = 0,201$ нм; $U_0 = -1,249$ эВ, ($-120,30$ кДж/моль) [6], для пары атомов Ga–As: $R_0 = 0,260$ нм, $U_0 = -2,217$ эВ ($-196,7$ кДж/моль) [5].

Далее устойчивость наночипов GaAs/GaAs_xN_y/GaN рассматривалась с позиции равновесной термодинамики. Так как наночипы GaAs/GaAs_xN_y/GaN были сформированы путем наложения двух кристаллических структур, то следует ввести понятие поверхности – границы раздела между двумя контактирующими структурами. Одним из свойств такой поверхности является поверхностная энергия (свободная энергия Гельмгольца), представляющая собой избыток энергии поверхностного слоя между соприкасающимися фазами, приходящегося на единицу площади разделяющей по-

верхности. В общем виде эта энергия определяется соотношением:

$$F = U - TS, \quad (2)$$

где U – внутренняя энергия наночипа, S – энтропия наночипа, T – абсолютная температура термостата. Внутренняя энергия U наноструктур определяется в рамках метода наискорейшего спуска по поверхности потенциальной энергии (1). Энтропию изучаемых систем можно рассчитать в рамках статистической термодинамики, где она задается формулой Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (3)$$

здесь k – постоянная Больцмана, W – статистический вес или термодинамическая вероятность равновесного состояния наносистемы.

В предположении того, что атомы азота являются тождественно неразличимыми частицами и их распределение в поверхностном слое арсенида галлия будет задавать макросостояние всего переходного слоя GaAs_xN_y. Такое макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний за счет перестановки атомов азота и мышьяка. По своей сути распределение атомов азота в приповерхностном слое GaAs и, соответственно, формирование переходного слоя GaAs_xN_y, подчиняется законам статистической механики.

Свободную поверхностную энергию гетероструктур GaAs/GaAs_xN_y/GaN можно определить по формуле:

$$U = E_{\text{GaAs/GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}} - E_{\text{GaN}} - E_{\text{GaAs/GaAs}_x\text{N}_y}. \quad (4)$$

Для вычисления свободной энергии Гельмгольца был выбран температурный интервал от 500 до 900 °С. Выбор такого температурного интер-

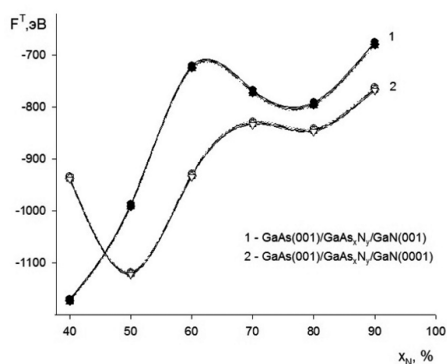


Fig. 1 The dependence of the Helmholtz free energy of heterostructure GaAs (001) / GaAs_xN_y / GaN from mole fraction of nitrogen in the intermediate layer GaAs_xN_y

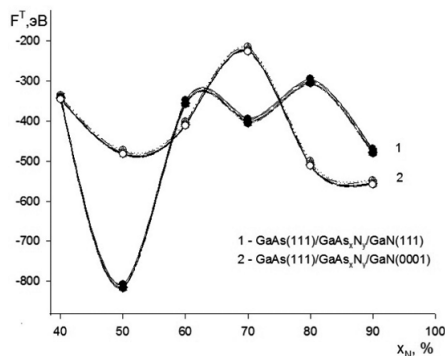


Fig. 2 The dependence of the Helmholtz free energy of heterostructure GaAs (111) / GaAs_xN_y / GaN from mole fraction of nitrogen in the intermediate layer GaAs_xN_y

in this case.

Consider the dependence of the Helmholtz free energy of GaAs / GaAs_xN_y / GaN nanochips from mole fraction of nitrogen in the intermediate layer GaAs_xN_y. (Fig. 1, 2). Figure 1 represents the variation of the Helmholtz free energy of GaAs / GaAs_xN_y / GaN nanochip with the original orientation of the substrate GaAs (001); Figure 2, with the original orientation of the substrate GaAs (111). Analysis of the curves in Figure 1 reveals that it is more preferable to form a cubic GaN structure on the substrate GaAs (001) with the account for the formation

of the GaAs_xN_y intermediate layer in the range of molar concentrations in this layer of nitrogen atoms to about 45% of energy; when the concentration of nitrogen is above 45%, energetically favored is the hexagonal GaN structure. In case of GaAs (111) substrate GaAs (see Fig. 2): at a mass concentration of nitrogen in the interlayer GaAs_xN_y to ~60% and more than 75%, most preferable is the cubic structure of GaN nanolayer on the substrate; when nitrogen concentration is in the range of 60–75% more stable is the hexagonal GaN nanolayer structure on the substrate GaAs (111).

Conclusion

Computer experiment showed that the formation of gallium nitride nanolayer both of hexagonal and cubic structures is possible on the surface of gallium arsenide. This is consistent with the known experiment results (2). In this case, the main influencing factor is the molar con-

centration of nitrogen atoms in the intermediate layer GaAs_xN_y, which is formed as a result of the substitution of arsenic atoms on the nitrogen atoms in the surface layer of the GaAs substrate of GaAs / GaAs_xN_y / GaN nanochip.

1. Bahtizin R. Z., Schue Ch.-Zh., Schue Ch.-K., Sakurai, T. UFN. 2004; 174:383–405. [Google Scholar].

вала обусловлен экспериментальными данными по получению пленок GaN на подложке GaAs. Также была рассчита-

на свободная энергия Гельмгольца при абсолютном нуле температур ($F = U$) и при комнатной температуре.

Анализ результатов компьютерного эксперимента

Результаты расчета показывают, что при определенной концентрации атомов азота в слое GaAs_xN_y с ростом температуры увеличивается энергетическая стабильность собственно наночипа $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$. Такая зависимость наблюдается для каждой из расчетных моделей. В рамках нашей модели можно предположить, что формирование определенной кристаллической структуры (гексагональной или кубической) нанослоя GaN не зависит от температуры технологического процесса, как это было предложено авторами экспериментальных работ [2]. Влияющим фактором в нашем случае, вероятно, выступает мольная концентрация азота в промежуточном слое GaAs_xN_y наночипа $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$.

Рассмотрим зависимость свободной энергии Гельмгольца наночипов $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ от мольной доли азота в

промежуточном слое GaAs_xN_y (рис. 1, 2). Рисунок 1 представляет изменение свободной энергии Гельмгольца наночипов $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ с исходной ориентацией подложки GaAs (001); рисунок 2 – с исходной ориентацией подложки GaAs (111). Анализ кривых на рисунке 1 показывает, что на подложке GaAs (001) с учетом образования промежуточного слоя GaAs_xN_y в интервале мольной концентрации в этом слое атомов азота до ~45 % энергетически более предпочтительно формирование кубической структуры GaN; при концентрациях азота выше 45 % энергетически предпочтительной является гексагональная структура GaN. В случае подложки GaAs (111) (рис. 2): при массовой концентрации азота в промежуточном слое GaAs_xN_y до ~60 % и выше 75 % наиболее предпочтительно формирование кубической структуры

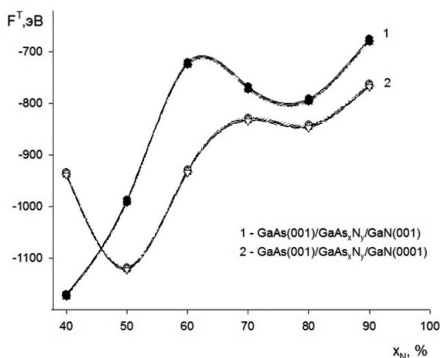


Рис. 1. Зависимость свободной энергии Гельмгольца гетероструктур $\text{GaAs}(001)/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ от мольной доли азота в промежуточном слое GaAs_xN_y

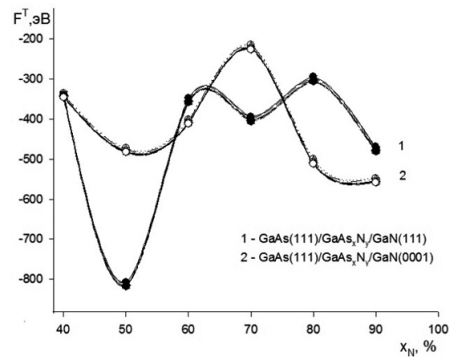


Рис. 2. Зависимость свободной энергии Гельмгольца гетероструктур $\text{GaAs}(111)/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$ от мольной доли азота в промежуточном слое GaAs_xN_y

2. Sukach G. A., Kidalov V. V., Kotlyarovskiy M. B., Potapenko E. P. *Zhurnal Technicheskoy fiziki*. 2003; 73:59–62. [Google Scholar].
3. Beznosyuk S. A., Zhukovsky M. S., Vazhenin S. V., Lerh Ya. V. Svidetel'stvo about state registration of program for EVM No. 2009613043 from 10 June 2009. [Google Scholar].
4. Zhukovsky M. S., Beznosyuk S. A., Potekaev A. I., Starostenkov M. D. Theory of computer nanoinzhenering of biomimetic system. Tomsk: NTL; 2011:236 p. [Google Scholar].
5. Beznosyuk S. A., Potekaev A. I., Zhukovsky M. S., Zhukovskaya T. M., Fomina L. V. Multilevel structure, physico-chemical and informational properties of substance. Tomsk: NTL; 2005:264 p. [Google Scholar].
6. Komarovskih N. V., Beznosyuk S. A., Fomina L. V. *Fundamental Problems of modern materials technology*. 2009; 6:91–94. [Google Scholar].

нанослой GaN на подложке; в интервале концентрации азота 60–75 % более устойчивой на подложке GaAs (111)

является нанослой GaN в гексагональной структуре.

Заключение

Компьютерный эксперимент показал, что на поверхности арсенида галлия возможно формирование нанослой нитрида галлия как в гексагональной, так и в кубической структурах. Это согласуется с известными результатами эксперимента [2]. При этом основным

влияющим фактором является молярная концентрация атомов азота в промежуточном слое GaAs_xN_y , который формируется в результате замещения атомов мышьяка на атомы азота в поверхностном слое подложки GaAs, наночипа $\text{GaAs}/\text{GaAs}_x\text{N}_y/\text{GaN}$.

1. Бахтизин Р. З., Щуе Ч.-Ж., Щуе Ч.-К., Ву К.-Х., Сакурай Т. // УФН. 2004. Т. 174. С. 383–405.
2. Сукач Г. А., Кидалов В. В., Котляровский М. Б., Потапенко Е. П. // ЖТФ. 2003. Т. 73. С. 59–62.
3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009613043 от 10 июня 2009 г. // С. А. Безносюк, М. С. Жуковский, С. В. Важенин, Я. В. Лерх.
4. Жуковский М. С., Безносюк С. А., Потекаев А. И., Старостенков М. Д. Теоретические основы компьютерного нанотехнологического биомиметического наносистем. Томск: НТЛ, 2011. 236 с.
5. Безносюк С. А., Потекаев А. И., Жуковский М. С., Жуковская Т. М., Фомина Л. В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. Томск: Изд-во НТЛ, 2005. 264 с.
6. Комаровских Н. В., Безносюк С. А., Фомина Л. В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. Т. 6. С. 91–94.